






PARTICULATE MATERIAL COMPRISING BORON NITRIDE COATED PARTICULES, FOR USE IN COSMETIC COMPOSITIONS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF SAID MATERIAL






Patent number: WO9304668
Publication date: 1993-03-18
Inventor: FARER ALAN M (US); BURDZY ELISA L (US); HANNA FIFI (US); PENICNAK A JOHN (US)
Applicant: OREAL (FR)
Classification:
- **International:** A61K7/00; A61K7/02; A61K7/035; A61K7/48; C09C1/30; C09C3/00
- **European:** A61K8/04H; A61K8/11C; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/81E; A61K8/81K4; A61Q1/02; A61Q1/08; A61Q1/12; C09B67/00T
Application number: WO1992FR00830 19920828
Priority number(s): US19910751701 19910829

Also published as:

 WO9304660 (A1)
 EP0601102 (A1)
 EP0555467 (A1)
 US5246780 (A1)
 EP0601102 (B1)

more >>

Cited documents:

 US5106838
 EP0447287
 EP0486394
 US5030446
 US4988503

more >>

Report a data error here

Abstract of WO9304668

Coated particules for use in cosmetic preparations comprising substrate particules, a coupling agent and an outer boron nitride coating. A preferred embodiment consists of spherical hollow substrate particules of a polyvinylidene copolymer with isopropyl triisostearoyltitanate as coupling agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/48, 7/00, 7/02 A61K 7/035, C09C 3/00, 1/30	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/04668 (43) Date de publication internationale: 18 mars 1993 (18.03.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00830 (22) Date de dépôt international: 28 août 1992 (28.08.92) (30) Données relatives à la priorité: 751,701 29 août 1991 (29.08.91) US (71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs: FARER, Alan, M. ; 14 Bromley Court, Morganville, NJ 07751 (US). BURDZY, Elisa, L. ; 75 Wesley Street, Clifton, NJ 07013 (US). HANNA, Fifi ; 642 Devon Street, Kearny, NJ 07032 (US). PENICNAK, A., John ; 151 Kookout Road, Mountain Lakes, NJ 07046 (US).		(74) Mandataire: STALLA-BOURDILLON, Bernard; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PARTICULATE MATERIAL COMPRISING BORON NITRIDE COATED PARTICULES, FOR USE IN COSMETIC COMPOSITIONS AND PROCESS FOR THE PREPARATION OF SAID MATERIAL (54) Titre: MATIERE EN PARTICULES COMPRENANT DES PARTICULES REVETUES DE NITRURE DE BORE, UTILE DANS DES COMPOSITIONS COSMETIQUES ET PROCEDE POUR SA PREPARATION (57) Abstract <p>Coated particles for use in cosmetic preparations comprising substrate particles, a coupling agent and an outer boron nitride coating. A preferred embodiment consists of spherical hollow substrate particles of a polyvinylidene copolymer with isopropyl triisostearoyltitanate as coupling agent.</p> (57) Abrégé <p>Des particules revêtues utiles dans des compositions cosmétiques comprennent des particules substrat, un agent de couplage et un revêtement extérieur de nitrure de bore. Un mode de réalisation préféré est constitué de particules substrat sphériques creuses en copolymère de polyvinylidène avec de l'isopropyl triisostéaroyltitanate comme agent de couplage.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FI	Finland	MN	Mongolia
AU	Australia	FR	France	MR	Mauritania
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgium	GB	United Kingdom	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norway
BG	Bulgaria	GR	Greece	NZ	New Zealand
BJ	Benin	HU	Hungary	PL	Poland
BR	Brazil	IE	Ireland	PT	Portugal
CA	Canada	IT	Italy	RO	Romania
CF	Central African Republic	JP	Japan	RU	Russian Federation
CG	Congo	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CH	Switzerland	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovak Republic
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	SU	Soviet Union
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TD	Chad
DE	Germany	MG	Madagascar	TC	Togo
DK	Denmark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Spain			US	United States of America

Matière en particules comprenant des particules revêtues
de nitrure de bore, utile dans des compositions cosmétiques,
et procédé pour sa préparation

L'invention concerne une matière en particules pour
5 cosmétiques comprenant des particules substrat, un agent de couplage
silane ou titanate fixé par covalence à la surface extérieure des
particules substrat et un revêtement fixé par covalence à l'agent de
couplage. L'invention concerne également des compositions cosmétiques
contenant cette matière en particules, ainsi qu'un procédé pour leur
10 préparation.

On utilise depuis très longtemps des préparations cosmétiques
pour améliorer l'aspect de la peau et des cheveux. Bien que la
plupart des produits cosmétiques aient des compositions relativement
simples, ils contiennent souvent des ingrédients qui sont
15 incompatibles, difficiles à mettre en oeuvre et qui n'adhèrent pas à
la peau. Ces problèmes se posent particulièrement dans le cas des
compositions telles que les fards à paupières et les fards à joues en
plaquettes qui contiennent des particules et nécessitent une
préparation soigneuse pour l'obtention d'une poudre compressible
20 adhérent bien à la peau.

Pour améliorer la dispersion et les caractéristiques apparentées,
on a revêtu des constituants cosmétiques de titanates (US 4 877 604).

La présente invention comprend l'emploi de nitrure de bore
comme substance complémentaire de revêtement pour les matières en
25 particules.

Le nitrure de bore est bien connu dans le domaine des
cosmétiques et peut être ajouté sous une forme libre à des
cosmétiques en poudre pour assurer la douceur, la stabilité,
l'adhésivité et la durabilité (demandes de brevets japonais 61-28596
30 et 62-49247).

Cependant, le nitrure de bore est une matière coûteuse et
très dense, et il serait avantageux de diminuer les quantités de
nitrure de bore, tout en assurant les mêmes améliorations des
propriétés tactiles de la préparation cosmétique finie et de réduire
35 ainsi la densité et le coût.

On a découvert que le revêtement d'une particule avec du nitrure de bore, en utilisant un agent de couplage silane ou titanate, facilite la mise en oeuvre, réduit le coût et améliore les propriétés tactiles.

5 La présente invention fournit donc une matière en particules pour cosmétiques, comprenant des particules substrat, au moins un agent de couplage silane ou titanate, fixé par covalence à la surface extérieure des particules substrat, et un revêtement fixé par covalence à l'agent de couplage, le revêtement étant caractérisé en
10 ce qu'il est fait de nitrure de bore.

Lorsqu'on l'incorpore à des compositions cosmétiques, la matière en particules de l'invention assure des propriétés esthétiques exceptionnelles à des préparations telles que des produits en poudre, des mascaras, des émulsions (y compris des
15 produits de maquillage et des produits hydratants), des rouges à lèvres, des eye-liners, des contours de lèvres, des fards à joues en crème, des vernis à ongles, des produits de maquillage en crème et des démaquillants contenant éventuellement un agent nettoyant, de type "scrub".

De plus, l'emploi de particules substrat revêtues de nitrure de bore dans des compositions cosmétiques accroît leur fluidité et
20 améliore la dispersion.

Les particules substrat revêtues de nitrure de bore de l'invention ont une granulométrie moyenne dans la gamme de 5 à 550 μm , de préférence de 5 à 250 μm et tout préférablement de 5 à
25 100 μm .

Les particules substrat non revêtues peuvent être sous forme de particules irrégulières ou de sphères ayant une granulométrie moyenne de 2 à 500 μm , de préférence de 5 à 200 μm , tout préférablement de 5 à 80 μm .

30 Le nitrure de bore utilisé selon l'invention peut avoir une granulométrie moyenne de 0,1 à 40 μm , de préférence de 1 à 15 μm .

La granulométrie moyenne du nitrure de bore peut donc être supérieure à celle des particules substrat. Cependant, on préfère que le rapport du diamètre moyen des particules de nitrure de bore au
35 diamètre moyen des particules substrat varie d'environ 0,02 à 20,

mieux de 0,05 à 8. Des valeurs élevées de ce rapport des tailles sont possibles par suite du caractère non sphérique de certaines particules substrat et également du nitrure de bore.

Selon l'invention, le nitrure de bore est présent à raison de
5 15 à 99 %, mieux de 50 % à 99 % et de préférence de 80 à 97 % du poids des particules revêtues. L'étendue de cette gamme résulte de la densité très variable des particules substrat.

La forme tout particulièrement préférée du nitrure de bore utilisé pour revêtir les particules selon l'invention est le nitrure
10 de bore hexagonal. Une gamme de produits appropriés est constituée des poudres de nitrure de bore Combat[®] de Standard Oil Engineered Materials Company, Niagara Falls, New York, USA ; on préfère les formes très pures, en particulier la qualité SHP325.

L'agent de couplage silane et/ou titanate convenant à
15 l'emploi dans l'invention est, dans le premier cas, de préférence un trialkoxysilane et, dans le second cas, de préférence un monoalkyltitanate (souvent appelé également monoalkoxytitanate) ou un produit de coordination phospho-titanate.

Les trialkoxysilanes (notamment triméthoxy et triéthoxysilanes)
20 utilisables sont en particulier les alkyltrialkoxysilanes et les perfluoro-alkyltrialkoxysilanes dont les groupements alkyle ont notamment 1 à 20 atomes de carbone, par exemple l'isobutyltriméthoxysilane.

Des monoalkyl titanates utiles comprennent les monoalkyl triisostéaroyl titanates, les monoalkyl diisostéaroyl méthacryloyl titanates, les monoalkyl
25 isostéaroyl diméthacryloyl titanates et les monoalkyl triméthacryloyl titanates, dont le groupe alkyle a par exemple de 1 à 20 atomes de carbone.

On utilise de préférence l'isopropyl isostéaroyl diméthacryloyl titanate ou l'isopropyl triisostéaroyl titanate, ce dernier étant tout particulièrement préféré.

30 Des produits de coordination phospho-titanates comprennent le di(dioctyl)phosphitotitanate de tétra-isopropyle et le di(ditridécyl)phosphitotitanate de tétra(2,2-diallyloxyméthyl)butyle.

L'agent de couplage est normalement liquide à la température ordinaire et peut être appliqué tel quel aux particules substrat.

35 Sinon, l'agent de couplage peut être dissous ou dilué dans l'eau ou dans un solvant organique, tel que le benzène, le toluène ou la

butane-2-one, avant l'emploi.

Les particules substrat peuvent être faites d'un polymère naturel ou synthétique ou d'une matière minérale (amorphe ou cristalline), y compris le polypropylène, les polycarbonates, la poudre de silicone, la cellulose, les résines urée-formaldéhyde, la gélatine réticulée, le collagène, la kératine, la silice, l'alumine, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium, le silicate de calcium, les perles de verre, les stéarates et les myristates métalliques, tels que le stéarate de zinc et le myristate de magnésium, le mica et les copolymères de polyvinylidène. De préférence, les particules substrat sont faites de nylon, d'amidon, de polyméthacrylate de méthyle, de polyéthylène basse densité, de silice, d'un copolymère de polyvinylidène ou de polystyrène.

Les particules substrat préférées sont sous forme de microsphères faites d'une matière thermoplastique non toxique et non irritante. Des matières appropriées comprennent les polymères ou copolymères de dérivés d'éthylène, le polyéthylène, le polystyrène, les copolymères de chlorure de vinyle/acrylonitrile, les polyesters, les polyamides, les polymères d'urée-formaldéhyde et les copolymères de chlorure de vinylidène, tels que les copolymères de chlorure de vinylidène/acrylonitrile, et similaires.

On préfère tout particulièrement des microsphères creuses de copolymère de polyvinylidène ayant une granulométrie moyenne de 5 à 40 μm et une masse volumique de 0,01 à 0,1, de préférence de 0,01 à 0,065 g/cm^3 . La partie creuse des microsphères peut être remplie d'un gaz, typiquement d'un hydrocarbure, de préférence l'isobutane. Les microsphères creuses peuvent être préparées selon des procédés connus, tels que deux décrits dans le brevet US 3 615 972 et la demande de brevet européen 056 219. Des microsphères appropriées de copolymère de chlorure de vinylidène/acrylonitrile sont fournies par la Société Kémanord Plast sous le nom commercial d'Expancel 551 DE 20 (granulométrie moyenne : 25 μm) et d'Expancel 551 DE (granulométrie moyenne : 40 μm). La granulométrie moyenne est mesurée par diffraction laser avec un Malvern Mastersizer®.

Les microsphères creuses de polyvinylidène de ce mode de

réalisation ont une masse volumique extrêmement faible et sont normalement difficiles à incorporer à une poudre cosmétique compressible. Par revêtement de ces microsphères avec un agent de couplage, puis avec du nitrure de bore selon l'invention, on obtient
5 une matière de faible densité qu'il est facile de disperser dans des compositions cosmétiques pour obtenir un produit qui est compressible, qui adhère à la peau et qui possède d'excellentes propriétés tactiles. On a découvert que, de façon surprenante, les compositions cosmétiques contenant des microsphères de copolymère de
10 polyvinylidène revêtues de nitrure de bore ont des propriétés tactiles et autres qui sont supérieures à celles des compositions cosmétiques dans lesquelles le nitrure de bore et les microsphères de copolymère de polyvinylidène sont incorporés sous forme de composants séparés. Les compositions contenant des microsphères creuses revêtues
15 de nitrure de bore sont plus denses, adhèrent mieux à la peau et présentent une meilleure compressibilité. De plus, les microsphères revêtues de nitrure de bore peuvent être utilisées à des taux plus élevés sans difficultés de mise en oeuvre.

La présente invention concerne également des compositions cosmétiques contenant la matière en particules exposée ci-dessus, de
20 préférence en une proportion de 0,2 à 90 et mieux de 0,5 à 50 % en poids du poids de la composition.

Ces compositions peuvent être présentées sous l'une quelconque des formes cosmétiques indiquées ci-dessus et peuvent
25 contenir des ingrédients classiques utilisés dans les cosmétiques, tels que des pigments, des charges, des huiles, des cires, des liants, des humectants, des parfums, des conservateurs, etc.

Les compositions cosmétiques peuvent également contenir une matière en particules revêtues, telle que du talc revêtu de l'ester
30 trimyristique du glycérol (appelé "trimyristine").

Une charge utile pour le mélange sous forme d'une poudre aux compositions selon l'invention est le polytétrafluoroéthylène vendu
aux E.U.A. par Hoechst-Celanese Corp. sous le nom de "Ceridust
9205F".

35 La présente invention concerne également un procédé pour la

préparation de la matière en particules précédemment définie. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on traite tout d'abord les particules substrat avec 0,01 à 5,0 % en poids des particules substrat d'un agent de couplage silane ou titanate, avec agitation continue, pour former un mélange homogène auquel on ajoute une suspension fluide du nitrure de bore et, après nouvelle agitation, on sépare les particules revêtues.

Dans ce procédé, la suspension fluide de nitrure de bore est de préférence une suspension aqueuse et l'agent de couplage est de préférence ajouté à la suspension aqueuse des particules substrat non revêtues. On sépare les particules revêtues, par exemple par filtration.

Un mode de mise en pratique de ce procédé consiste à ajouter environ 2 % (du poids des particules substrat) d'un agent de couplage liquide à une dispersion, ou suspension, aqueuse uniforme des particules substrat, à la température ordinaire, dans des conditions d'agitation rapide. Après 30 à 60 minutes d'agitation, on ajoute une suspension aqueuse de nitrure de bore au mélange en poursuivant l'agitation rapide. On agite le mélange pendant encore 20 à 60 minutes, puis on sépare par filtration les particules revêtues. On peut désagréger le résidu par passage à travers un tamis grossier.

Un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention comprend tout d'abord la pulvérisation de l'agent de couplage liquide sur un lit fluidisé ou agité des particules substrat, puis la dispersion dans l'eau des particules traitées avec l'agent de couplage, dans des conditions de mélange rapide et à la température ordinaire, pour former une suspension ou mélange aqueux. On ajoute ensuite au mélange une suspension de nitrure de bore et on agite rapidement à la température ordinaire pendant 20 à 60 minutes. Puis, par filtration, on sépare les particules revêtues du mélange.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer l'invention et ne doivent pas être conçus comme en limitant la portée.

EXEMPLE 1 :Préparation de particules de copolymère de polyvinylidène revêtues de nitrure de bore

On ajoute 2 g d'isopropyl triisostéaroyltitanate (ITT) à une dispersion de 20 g d'Expancel 551 DE 20 dans l'eau, en utilisant un mélangeur de type Lightnin. On effectue l'addition du titanate à la température ordinaire en agitant rapidement. On poursuit l'agitation après l'addition de l'agent de couplage titanate pendant 60 minutes. On ajoute ensuite au mélange, en agitant rapidement à la température ordinaire, une suspension aqueuse de 78 g de poudre de nitrure de bore (BN) Grade SHP325, ayant une granulométrie de 30 à 40 µm. On agite le mélange obtenu pendant 60 minutes. On sépare ensuite les particules revêtues d'avec le mélange par filtration à travers un papier-filtre n° 1. On lave ensuite les particules revêtues avec de l'eau alors qu'elles sont encore sur le filtre, puis on sèche. On désagrége ensuite deux fois les particules revêtues séchées avec un micropulvérisateur et on fait passer à travers un tamis de 508 µm (0,020 inch) pour obtenir un produit ayant une granulométrie moyenne de 25 µm avec une granulométrie maximale de 50 µm.

EXEMPLES 2 A 9 :

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant différentes particules substrat en les quantités indiquées dans le tableau suivant.

TABLEAU

Ex.	Particules substrat	Rapport granulo- métrique*	% p		
			BN	ITT	Parti- cules substrat
5	2 Sphères creuses de polyéthylène ; granulométrie moyenne : 10 µm	3-4	95	2	3
	3 Amidon ; Dry Flo [®] , National Starch ; granulométrie moyenne : 20 µm	1,5-2	33	2	65
	4 Alumine ; granulométrie moyenne : 8 µm	4,75-5	63	2	35
10	5 Polyméthacrylate de méthyle ; 2-15 µm	2-20	33	2	65
	6 Poudre de nylon (5 µm) ; sphères creuses	6-8	33	2	65
	7 Idem	6-8	28	2	70
15	8 Idem	6-8	18	2	80
	9 Copolymère de polyvinylidène ; 5-40 µm	0,75-8	83	2	15

* rapport de la granulométrie du BN à la granulométrie des particules substrat.

20

25

30

35

EXEMPLES DE COMPOSITIONS COSMETIQUESEXEMPLE A : poudre compacte

		% p/p
	Polytétrafluoroéthylène (Ceridust 9205F)	0,90
5	Mica vendu sous le nom de "Mica 217N-12" (Kobo Products, Inc.)	15,00
	Stéarate de lithium	2,00
	Oxyde de fer noir	0,16
	Oxyde de fer jaune	0,35
	Oxyde de fer rouge	0,26
	Palmitate de zinc	3,50
10	Polyéthylène haute densité	5,00
	Oxychlorure de bismuth	1,00
	Particules revêtues de nitrure de bore de l'exemple 1	0,30
	Citrate de triisocétyle	0,38
	Mica	29,10
15	Diméthicone	7,00
	Phénoxyéthanol	0,05
	Méthyldibromoglutaronitrile	0,01
	Talc revêtu de 3 % de trimyristine	<u>34,99</u>
		100,00

20 Pour préparer la poudre cosmétique compacte, on mélange tous les ingrédients sauf le liant diméthicone dans un mélangeur Baker-Perkins à une température contrôlée de 40°C pendant environ 20 minutes. On ajoute lentement le liant en une période de 15 minutes en mélangeant à 40°C. On décharge ce lot du mélangeur et on pulvérise

25 par passage à travers un micropulvérisateur ayant un tamis de 508 µm (0,020 inch). On presse ensuite le lot en gâteaux en utilisant une pression de 1,38 kPa (2 000 psi) pour obtenir une poudre compacte ayant d'excellentes caractéristiques.

30

35

EXEMPLE B : fard à joues

		<u>% p/p</u>
	Mica vendu sous le nom de "Mica 217N-12" (Kobo Products, Inc.)	15,00
	Oxyde de fer rouge	2,00
5	Oxyde de fer jaune	0,24
	Oxyde de fer noir	0,40
	Laque d'aluminium D&C red#30	0,75
	Bleu d'outremer	0,58
	Particules revêtues de nitrure de bore de l'exemple 1	0,30
10	Mica traité avec un titanate	10,00
	Diméthicone	8,90
	Méthyldibromoglutaronitrile/phénoxyéthanol	0,07
	Polytétrafluoroéthylène (Ceridust 9205F)	8,27
	Stéarate de zinc	3,00
	Parfum	0,15
15	Mica ; Sericite 281 [®] ; Whittaker, Clark & Daniels	<u>50,34</u>
		100,00

On prépare ce fard à joues en poudre par mélange de tous les ingrédients, sauf le liant diméthicone, dans un mélangeur Baker-Perkins à une température contrôlée de 40°C pendant environ 20 minutes. On décharge ensuite le lot du mélangeur et on pulvérise par passage à travers un micropulvérisateur ayant un tamis de 508 µm (0,020 inch). On replace le lot dans le mélangeur Baker-Perkins, puis on ajoute lentement le liant en une période de 15 minutes en mélangeant à 40°C. Lorsque le mélange est achevé, on décharge le produit du mélangeur, on fait passer à nouveau à travers le micropulvérisateur ayant un tamis de 508 µm (0,020 inch), puis on comprime en un gâteau avec une pression de 2,76 kPa (4 000 psi) pour obtenir un produit ayant d'excellentes caractéristiques.

30

35

REVENDICATIONS

1. Matière en particules pour produits cosmétiques comprenant des particules substrat, un agent de couplage silane ou titanate fixé par covalence à la surface extérieure des particules substrat et un revêtement fixé par covalence à l'agent de couplage, caractérisée en ce que le revêtement est du nitrure de bore.

2. Matière en particules selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules substrat sont faites d'une matière polymère ou minérale.

3. Matière en particules selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules substrat sont polymères, éventuellement creuses et sont faites d'une matière choisie parmi le nylon, l'amidon, le polyméthacrylate de méthyle, le polyéthylène basse densité, un copolymère de polyvinylidène et le polystyrène.

4. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules substrat sont faites d'un copolymère de chlorure de vinylidène/acrylonitrile et sont sous forme de microsphères creuses.

5. Matière en particules selon la revendication 4, caractérisée en ce que les microsphères creuses sont remplies d'un gaz inerte, de préférence l'isobutane, et ont une masse volumique entre 0,01 et 0,1 g/cm³.

6. Matière en particules selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules substrat sont faites d'une matière minérale qui est la silice ou l'alumine.

7. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport de la granulométrie des particules de nitrure de bore à la granulométrie des particules substrat est de 0,02 à 20, de préférence de 0,05 à 8.

8. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un monoalcoxytitanate ou un produit de coordination phosphotitanate.

9. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de

couplage est choisi parmi les monoalkyl triisostéaroyl titanates, les monoalkyl diisostéaroyl méthacryloyl titanates, les monoalkyl diméthacryloyl isostéaroyl titanates et les monoalkyl triméthacryloyl titanates dont le groupe alcoxy a de 1 à 20 atomes de carbone.

5 10. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de couplage est l'isopropyl triisostéaroyltitanate.

10 11. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules substrat ont une granulométrie de 2 à 500 μm , de préférence de 5 à 200 μm , tout préférentiellement de 5 à 80 μm .

15 12. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules substrat revêtues ont une granulométrie de 5 à 550 μm , de préférence de 5 à 250 μm , tout préférentiellement de 5 à 100 μm .

20 13. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nitrure de bore est hexagonal et a une granulométrie de 0,1 à 40 μm , de préférence de 1 à 15 μm .

20 14. Matière en particules selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nitrure de bore est présent à raison de 15 à 99 %, de préférence de 50 à 99 %, du poids des particules revêtues.

25 15. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle contient une matière en particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

30 16. Composition cosmétique selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,2 à 90 et de préférence de 0,5 à 50 % en poids de la matière en particules.

30 17. Composition cosmétique selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle contient aussi des ingrédients cosmétiques classiques, tels que des pigments, des charges, des huiles, des cires, des liants, des humectants, des conservateurs et des parfums.

18. Procédé pour la préparation de la matière en particules de

l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on traite tout d'abord les particules substrat avec 0,01 à 50 % en poids, relativement au poids des particules substrat, d'un agent de couplage silane ou titanate, avec agitation continue pour former un mélange homogène, auquel on ajoute une suspension fluide de nitrure de bore et, après poursuite de l'agitation, on sépare les particules revêtues.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la suspension fluide de nitrure de bore est une suspension aqueuse.

20. Procédé selon les revendications 18 et 19, caractérisé en ce que l'agent de couplage est pulvérisé sur un lit agité des particules substrat.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: A 61 K 7/48; A 61 K 7/00; A 61 K 7/02; A 61 K 7/035; C 09 C 3/00;
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC C 09 C 1/30

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: A 61 K; C 09 C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	US, A, 5 106 838 (REINHART) 21 April 1992 see the whole document --	1-5, 9-13, 15-18
P,A	EP, A, 0 447 287 (L'OREAL) 18 September 1991 see the whole document --	1-18
P,A	EP, A, 0 486 394 (L'OREAL) 20 May 1992 see the whole document --	1-18
A	US, A, 5 030 446 (RUSS ET AL.) 9 July 1991 see the whole document --	1-18
A	US, A, 4 988 503 (MACCHIO ET AL.) 29 January 1991 see the whole document --	1-18
A	Patent Abstracts of Japan vol. 12, No. 28 (C-471) & JP, A, 62 177 070 (PILOT INK CO LTD) 3 August 1987 see abstract --	1,2,6, 15,16
		./.

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 1992 (07.12.92)

Date of mailing of the international search report

30 December 1992 (30.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 92/00830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, No. 280 (C-374)(2336) & JP, A, 61 100 508 (SHISEIDO CO LTD) 19 May 1986 see abstract --	1,2,15, 16
A	EP, A, 0 254 612 (L'OREAL) 27 January 1988 see claims	1,2,15, 16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200830
SA 64337**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/12/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5106838	21-04-92	None	
EP-A-0447287	18-09-91	FR-A- 2658719	30-08-91
		AU-A- 7194191	29-08-91
		JP-A- 4211603	03-08-92
EP-A-0486394	20-05-92	FR-A- 2669222	22-05-92
		AU-A- 8787891	21-05-92
		CA-A- 2055570	16-05-92
		JP-A- 4266808	22-09-92
US-A-5030446	09-07-91	None	
US-A-4988503	29-01-91	None	
EP-A-0254612	27-01-88	FR-A- 2600532	31-12-87
		AU-B- 601987	27-09-90
		AU-A- 7470087	07-01-88
		CA-A- 1292188	19-11-91
		CH-A- 673221	28-02-90
		GB-A, B 2191945	31-12-87
		JP-A- 63033318	13-02-88
		NL-A- 8701488	16-02-88
		US-A- 5035885	30-07-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00830

Demande internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 A61K7/48; C09C3/00;	A61K7/00; C09C1/30	A61K7/02; A61K7/035
------------------------------	-----------------------	------------------------

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée⁸

Système de classification

Symboles de classification

CIB 5

A61K ; C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰

Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
P,A	US,A,5 106 838 (REINHART) 21 Avril 1992 voir le document en entier ---	1-5, 9-13, 15-18
P,A	EP,A,0 447 287 (L'OREAL) 18 Septembre 1991 voir le document en entier ---	1-18
P,A	EP,A,0 486 394 (L'OREAL) 20 Mai 1992 voir le document en entier ---	1-18
A	US,A,5 030 446 (RUSS ET AL.) 9 Juillet 1991 voir le document en entier ---	1-18
	-/--	

^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

07 DECEMBRE 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

Couckuyt 30.12.92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

COUCKUYT P.J.R.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	US,A,4 988 503 (MACCHIO ET AL.) 29 Janvier 1991 voir le document en entier ----	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 28 (C-471) & JP,A,62 177 070 (PILOT INK CO LTD) 3 Août 1987 voir abrégé ----	1,2,6, 15,16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 280 (C-374)(2336) & JP,A,61 100 508 (SHISEIDO CO LTD) 19 Mai 1986 voir abrégé ----	1,2,15, 16
A	EP,A,0 254 612 (L'OREAL) 27 Janvier 1988 voir revendications -----	1,2,15, 16

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200830
SA 64337

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07/12/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5106838	21-04-92	Aucun	
EP-A-0447287	18-09-91	FR-A- 2658719	30-08-91
		AU-A- 7194191	29-08-91
		JP-A- 4211603	03-08-92
EP-A-0486394	20-05-92	FR-A- 2669222	22-05-92
		AU-A- 8787891	21-05-92
		CA-A- 2055570	16-05-92
		JP-A- 4266808	22-09-92
US-A-5030446	09-07-91	Aucun	
US-A-4988503	29-01-91	Aucun	
EP-A-0254612	27-01-88	FR-A- 2600532	31-12-87
		AU-B- 601987	27-09-90
		AU-A- 7470087	07-01-88
		CA-A- 1292188	19-11-91
		CH-A- 673221	28-02-90
		GB-A, B 2191945	31-12-87
		JP-A- 63033318	13-02-88
		NL-A- 8701488	16-02-88
		US-A- 5035885	30-07-91

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82